

## 明 細 書

## フッ化物結晶の製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明はフッ化物結晶の製造方法に関する。

[0002] 特許文献1:特願2003-119000号

特許文献2:特開平10-265293号公報

特許文献3:特開平8-259375号公報

非特許文献1:応用物理ハンドブック第2版、丸善、p427 半導体素子の高集積化に伴い、各種光源の短波長化が進行し、そのニーズは真空紫外域まで及んでいる。この波長域の光学材料は優れた透過性を示すフッ化物結晶が有用され、例えばArFエキシマレーザー(193nm)、F2エキシマレーザー(157nm)が用いられる光リソグラフィ用の光学材料には、フッ化カルシウム等のフッ化物単結晶が使用されている。その他、全固体紫外・赤外レーザー用結晶、紫外域窓材、医療用光学材料等、新規フッ化物結晶の開発が切望されている。

[0003] これらフッ化物結晶は、主にブリッジマン法やCZ法等によりバルク単結晶として育成し、その後切断加工され各種用途及び測定に用いられているが、この方法では単結晶を得るために多大なコスト、日数が必要なため、新規材料開発速度の妨げになっている。

[0004] 一方、酸化物単結晶及び共晶体、Siの製造に関し、マイクロ引き下げ法が知られている(特許文献2、特許文献3、非特許文献1)。例えば、特許文献2には、その段落番号(0025)や図1に、具体的装置が記載されている。

[0005] 特許文献2、3や非特許文献2に記載された技術においては、他の融液成長法と比較すると、1桁ないし2桁高い速度で結晶成長が可能である。そのため、結晶の製造に要する時間が短く、少量の原料により有意な大きさ、高品質の単結晶が得られる。また、坩堝の底部細孔から結晶を引き出す為、融液上面に浮遊する不純物を除去せずに育成できる。

[0006] 本発明者はこのマイクロ引き下げ法をフッ化物に適用し、その装置及び製造方法を検討し(特許文献1)、直径1mm程度の結晶育成に成功した。しかし、同方法で育成

した結晶を固体レーザーやシンチレーター等の各種用途にその材料が適しているかの評価をする場合、それに合わせた形状の結晶が必要であることがわかってきた。

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、任意の形状のフッ化物結晶を製造することが可能なフッ化物結晶の製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0008] 本発明のフッ化物の製造方法は、フッ化物原料の融液を収容する底部に孔を有する坩堝から単結晶を引き下げることによりフッ化物単結晶を製造するフッ化物結晶の製造方法において、
- 前記孔の出口部における面を所望する任意の面形状にして単結晶の引下げを行うことを特徴とする。
- [0009] 前記坩堝の外部底部に突起部分を設け、該突起部分の下面が前記所望する任意の面形状であることを特徴とする。
- [0010] 前記突起部分の段差は1mm以上であることを特徴とする。
- 前記面形状は、前記孔からの融液が濡れにより伝わる範囲より小さい範囲内に存在することを特徴とする。

### 発明の効果

- [0011] 本発明は、マイクロ引き下げ法によってフッ化物結晶の育成を行い、坩堝の材料とフッ化物との濡れ性を考慮した坩堝を設計することにより、各種任意の形状のフッ化物結晶を育成することができる。

### 図面の簡単な説明

- [0012] [図1]雰囲気制御高周波加熱型マイクロ引き下げ装置の模式図である
- [図2]坩堝底部に細孔及び突起部を設けた白金坩堝の模式図である。
- [図3]実施例1記載の直径3mmフッ化バリウムの図面代用光学写真である。
- [図4]実施例2記載のイリジウム坩堝底面形状模式図である。
- [図5]実施例2記載の3mm角状セリウム添加フッ化プラセオジウム結晶の図面代用光

学写真である。

[図6]実施例3記載のカーボン坩堝底面形状模式図である。

[図7]実施例3記載の1mm×10mmのセリウム添加フッ化プラセオジウム板状結晶の図面代用光学写真である。

### 符号の説明

- [0013]
- 1 チャンバー
  - 2 種結晶
  - 3 ステージ
  - 5 アフターヒーター
  - 6 ワークコイル
  - 7 坩堝
  - 8 断熱材
  - 9 排気装置
  - 10 融液
  - 13 孔

### 発明を実施するための最良の形態

[0014] 本発明は、底部に孔を有し、フッ化物原料の融液を収容する坩堝から単結晶を引き下げることによりフッ化物単結晶を育成する方法(フッ化物マイクロ引き下げ法)であり、坩堝底孔や坩堝底部の形状を設計することにより、育成結晶の形状を制御できる特徴を持つ。

[0015] 坩堝の孔から出る融液は、その濡れ性のため坩堝の外部底部の外面を伝わる。融液がどの範囲まで濡らすかは、坩堝の性質(例えば材料、表面粗度)、孔の性質(例えば、孔の径、長さ)、融液の性質(例えば、材料、温度)によって変わる。坩堝、融液、孔に応じて、濡れの範囲を求める。濡れの範囲内において、坩堝の底部外面を任意の面形状に設計すれば該任意の面形状に対応した結晶が育成される。

[0016] 面形状の形は、任意の形状とすることができる。例えば、円、楕円、正方形、長方形、他の多角形であり、また、面形状の寸法も濡れの範囲ならば孔の大きさ以上の任意の寸法に設計することができる。

[0017] 上記面形状は、坩堝自体に形成してもよいが、所望形状が形成された突起物を坩堝にとりつけてもよい。

突起物における段差(突起部下部面に対する垂直方向長さは1mm以上とすることが好ましい。1mm以上とすることにより濡れ性の良い融液の上昇をも防ぐことが可能となり任意形状の単結晶を引き下げ形成することが可能となる。なお、上限としては5mmが好ましい。5mmを超えると融液通路が長くなることによる弊害が生ずることもある。1. 5mm〜3mmが好ましい。

[0018] 前記坩堝の外部底部に突起部分を設け、該突起部分の下面が前記所望する任意の面形状であることを特徴とする。

[0019] 濡れの範囲は、坩堝の性質、孔の性質、融液の性質によって変わるが、個々につき予め実験などにより求めておき、それに対応して坩堝底部外面の面形状を設計すればよい。

[0020] 例えば、白金やイリジウム坩堝を使用した場合、白金やイリジウムとフッ化物の濡れ性が比較的良い。よって、坩堝の形状を考慮しなければ融液が坩堝を伝って昇る現象が見られる。逆にこの現象を利用し、坩堝の底面の形状を工夫することにより、結晶の形状を制御できる特徴を持つ。すなわちカーボン坩堝では困難である直径2mm以上の結晶(直径2〜5mm)について育成可能であり、また直径2mm以下についても(直径0.5〜2mm)同様に可能である。

[0021] この場合、坩堝の底穴は0.2〜0.5mmであり、その孔を有する底面すなわち融液が濡れにより伝わる部分を直径0.5〜5mm程度にすること、また融液が坩堝を伝って昇らないような構造を有することにより、その形状に依存した結晶を育成することができる。

[0022] また、坩堝底面の形状を例えば幅0.5mm長さ10mmにすれば板状の結晶が育成可能であり、また例えば3mm角にすれば角状の結晶育成が可能である。

[0023] 細孔の位置は突起部底面の中央あるいは、底面の適所に1個ないし複数個設けてやれば良い。

[0024] 図1及び図2に本発明の実施の形態に係るフッ化物結晶の製造装置を示す。

[0025] この装置は、フッ化物原料の融液10を収容する坩堝7から単結晶4を引き下げるこ

とによりフッ化物単結晶を製造するためのフッ化物結晶の製造装置において、各種形状の結晶育成が可能な坩堝を使用することにより、フッ化物結晶を得ることができる。

[0026] この装置は、チャンバー1を有している。チャンバー1は、ステンレス(SUS316)からなっている。

[0027] チャンバー1には排気装置9が接続されている。本例の場合、排気装置9は、フッ化物結晶育成で最も重要である高真空排気を可能にするため、例えばロータリーポンプに、ディヒュージョンポンプ(図示せず)を付随してある。これによりチャンバー1内の真空度が $1.3 \times 10^{-3}$  Pa以下にすることが可能となる。また、チャンバー1内に、Arなどのガスを導入するためのガス導入口(図示せず)が設けられている。なお、ガスとしては、不純物濃度が10ppb以下のものを用いることが好ましい。

[0028] また、チャンバー1の内部を観察するための窓が設けられている。この窓を介して種結晶2と孔からの融液との固液界面をCCDなどで観察できる。なお、窓材としてはCaF<sub>2</sub>からなるものを用いることが好ましい。

[0029] チャンバー1の内部には、ステージ3が設けられている。ステージ3上には坩堝7及びアフターヒーター5が載置されている。

[0030] 坩堝7の外周には、2重に断熱材8が設けられており、そのさらに外周にはワークコイル6が設けられている。ワークコイルにより坩堝10中のフッ化物原料を溶融し、融液とする。

[0031] 坩堝7の底部には、孔に対向して種結晶2が配置されている。種結晶2は、引き下げ棒などにより引き下げられる。種結晶2上において成長した育成結晶の外周にはアフターヒーター5が設けられており、育成結晶の急激な冷却による熱歪などが発生しないようにしてある。

[0032] 以上のような装置において、図2のような白金坩堝を使用し、底部に設けた細孔を0.2〜0.5mmにし、底面に直径0.5〜5mmの突起部分を設けた場合、その突起部底面の形状の結晶を育成することができる。また、坩堝底面の形状を例えば幅0.5mm長さ10mmにすれば板状の結晶が育成可能であり、また例えば3mm角にすれば角状の結晶育成が可能である。

## 実施例 1

- [0033] 図1に示す装置を用いてフッ化バリウム結晶を製造した。
- [0034] 本例では、図2に示すような形状の白金坩堝を用いて、フッ化バリウム結晶を製造した。この坩堝は孔の径を0.4mm、また底面の直径を3mmとした。また、融液が昇らないように突起部を設けた。その段差は1.5mmとした。
- [0035] フッ化バリウム粉末を充填し、図1に示すように、種結晶2、ステージ3、アフターヒーター5、断熱材8をセッティングし、油回転ポンプ及び油拡散ポンプにて高真空に排気した。
- [0036] 到達真空度が $1.3 \times 10^{-3}$  Pa以下を確認し、チャンバー1内をArガスにより置換した。その後高周波コイル6にて加熱し、フッ化バリウム粉末を溶融した。融液の温度は1350°Cとした。
- [0037] 坩堝7の底部をCCDカメラでモニターし、坩堝7の底部の細孔より現れた融液に対して種結晶を付着し、引き下げながら固化させた。
- [0038] 種結晶2を坩堝細孔の先端に達している融液10に接触させると、融液が突起部底面に少しずつ広がりやがて底面全体に広がった。これは白金の場合はフッ化物との濡れが比較的良いため上記のような現象になる。この状態で0.3mm/minにて種結晶を引き下げた結果、突起部の形状、本例では直径3mm、長さ50mmの無色透明なフッ化バリウム結晶が得られた。(図3)

## 実施例 2

- [0039] 図2に示すような形状のイリジウム坩堝で、底面の形状が図4の様に一辺が3mmの角状の物を用いて、シンチレータ用途のセリウム添加フッ化プラセオジウム結晶を製造した。

この坩堝は孔の径を0.4mmとした。また、融液が昇らないように突起部を設けた。その段差は1.5mmとした。

種結晶2を坩堝細孔の先端に達している融液10に接触させると、融液が突起部底面に少しずつ広がりやがて底面全体に広がった。これはイリジウムの場合は白金と同様フッ化物との濡れが比較的良いため上記のような現象になる。実施例1と同様な手順で0.2mm/minにて種結晶を引き下げた結果、突起部の形状、本例では一辺が

3mmの角状、長さ30mmのセリウム添加フッ化プラセオジウム結晶が得られた。(図5)

### 実施例 3

[0040] 底面の形状が図6の様なカーボン坩堝を使用し、シンチレーター用途のセリウム添加フッ化プラセオジウム結晶を製造した。この坩堝の孔の形状は1mm×10mmの細長い長方形形状である。突起部は設けていない。

種結晶2を坩堝細孔の先端に達している融液10に接触させると、白金やイリジウムなどの様に、融液が突起部底面に広がらずに孔の形状の結晶が育成され始める。これはカーボンがフッ化物に対する濡れ性が非常に悪いいため上記のような現象になる。実施例1と同様な手順で0.1mm/minにて種結晶を引き下げた結果、本例では1mm×10mm、長さ40mmのセリウム添加フッ化プラセオジウム板状結晶が得られた。(図7)

以上の実施例においては、坩堝として白金、イリジウム、カーボン坩堝を使用し、フッ化物としてフッ化バリウム、フッ化プラセオジウムを例として説明したが、白金、イリジウムであれば比較的濡れ性が良好であるため坩堝底部に設けた突起物底面の形状に結晶形状が依存し、カーボン坩堝であれば非常に濡れが悪いため、坩堝底部に設けた孔の形状に結晶形状が依存することが言える。

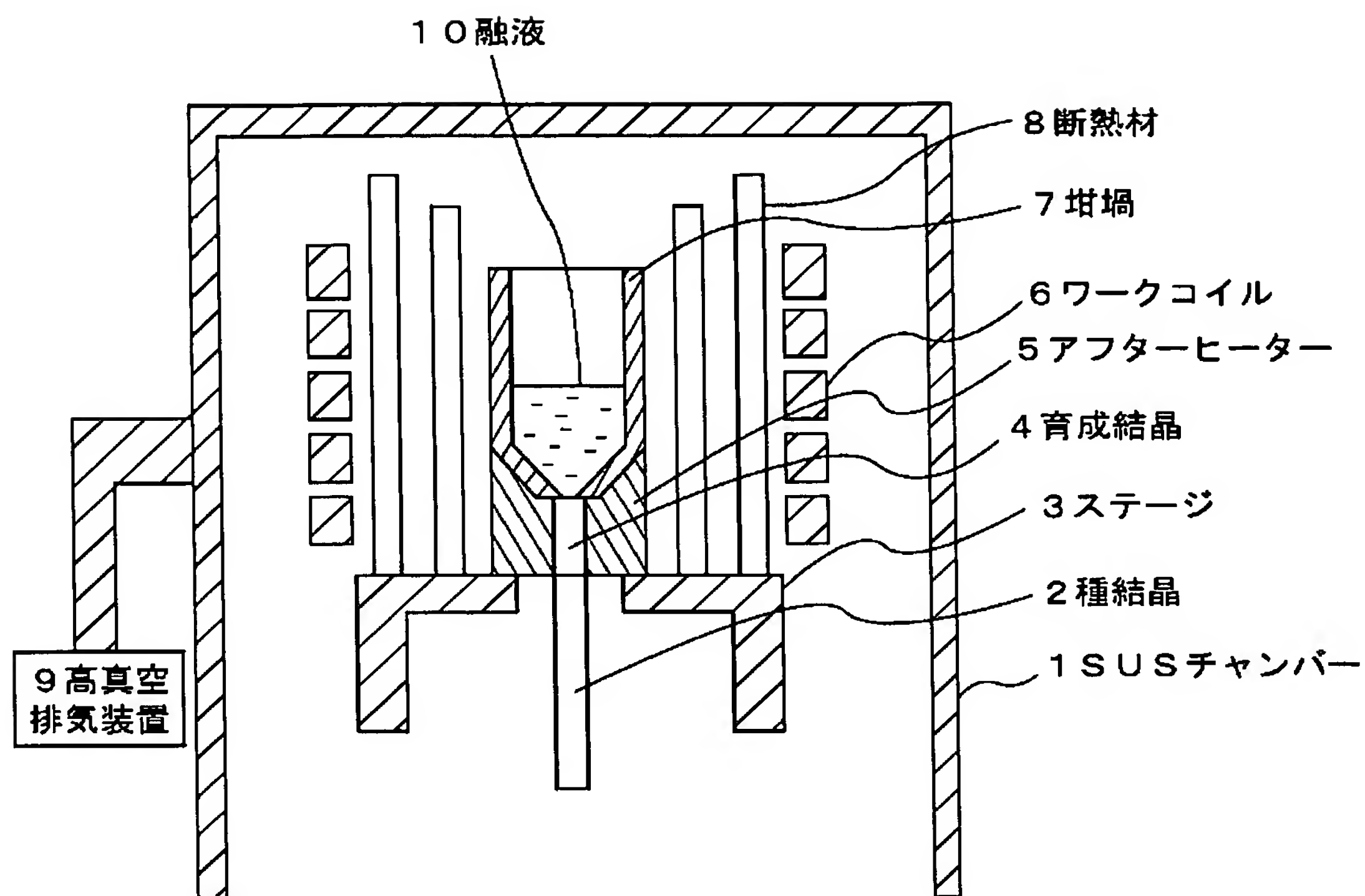
### 産業上の利用可能性

[0041] 本発明は、マイクロ引き下げ法によってフッ化物結晶の育成を行い、坩堝の材料とフッ化物との濡れ性を考慮した坩堝を設計することにより、各種任意の形状のフッ化物結晶を育成することができる。

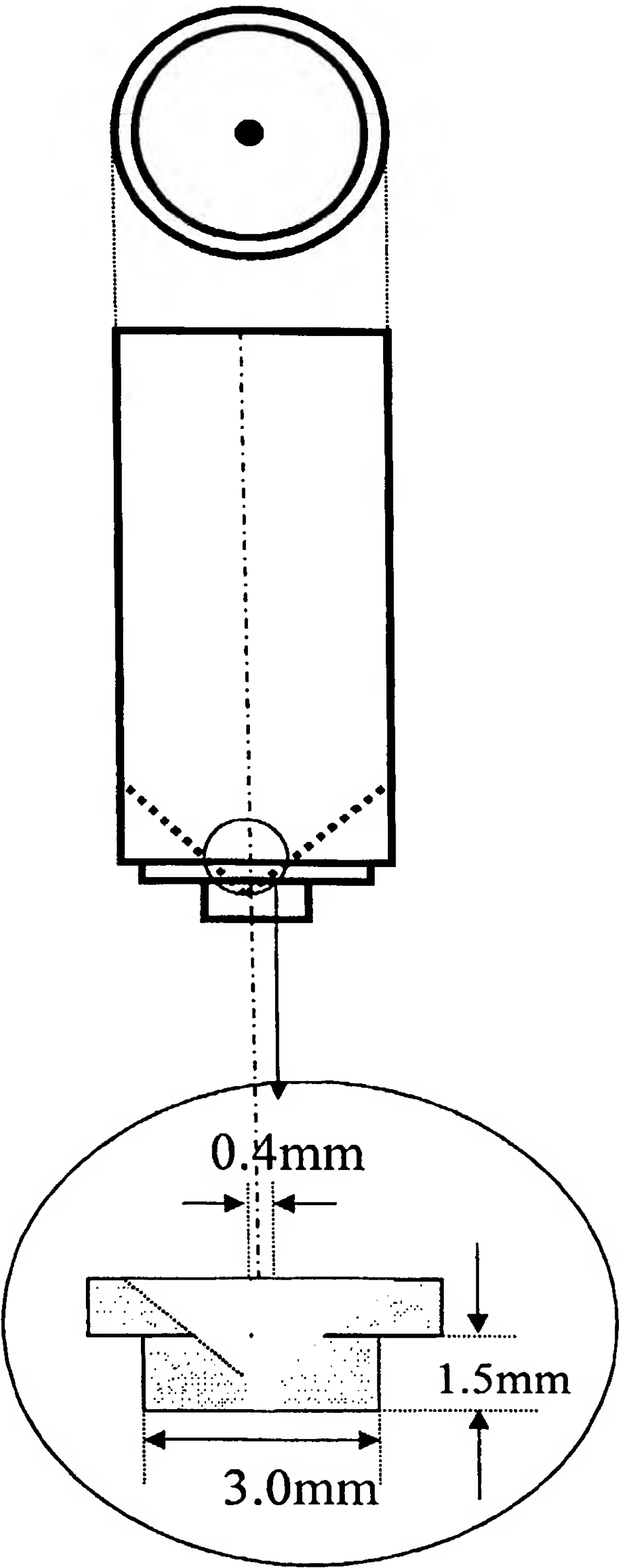
## 請求の範囲

- [1] フッ化物原料の融液を収容する底部に孔を有する坩堝から単結晶を引き下げることで、  
によりフッ化物単結晶を製造するフッ化物結晶の製造方法において、  
前記孔の出口部における面を所望する任意の面形状にして単結晶の引下げを行う  
ことを特徴とするフッ化物結晶の製造方法。
- [2] 前記坩堝の外部底部に突起部分を設け、該突起部分の下面が前記所望する任意  
の面形状とすることを特徴とする請求項1記載のフッ化物結晶の製造方法。
- [3] 前記突起部分の段差は1mm以上であることを特徴とする請求項2記載のフッ化物結  
晶の製造方法。
- [4] 孔は複数設けることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載のフッ化物結晶  
の製造方法。
- [5] 前記面形状は、前記孔からの融液が濡れにより伝わる範囲より小さい範囲内とするこ  
とを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載のフッ化物結晶の製造方法。

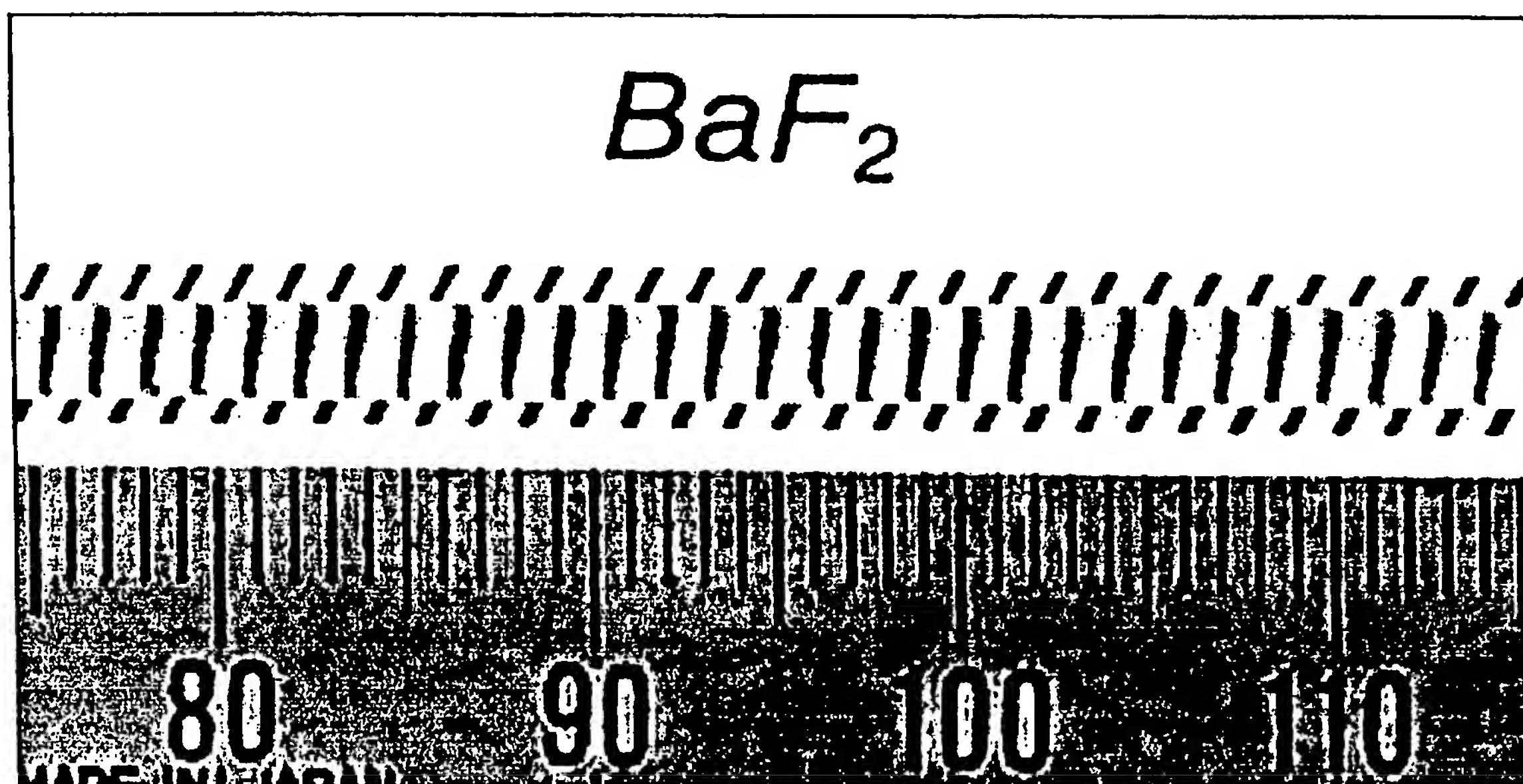
[図1]



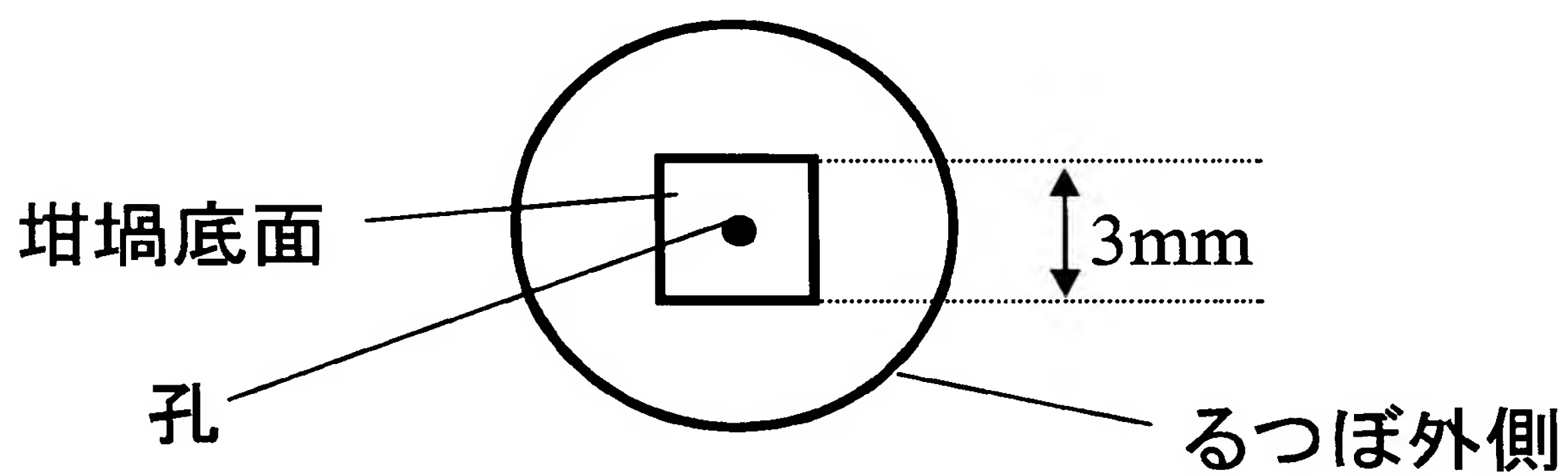
[図2]



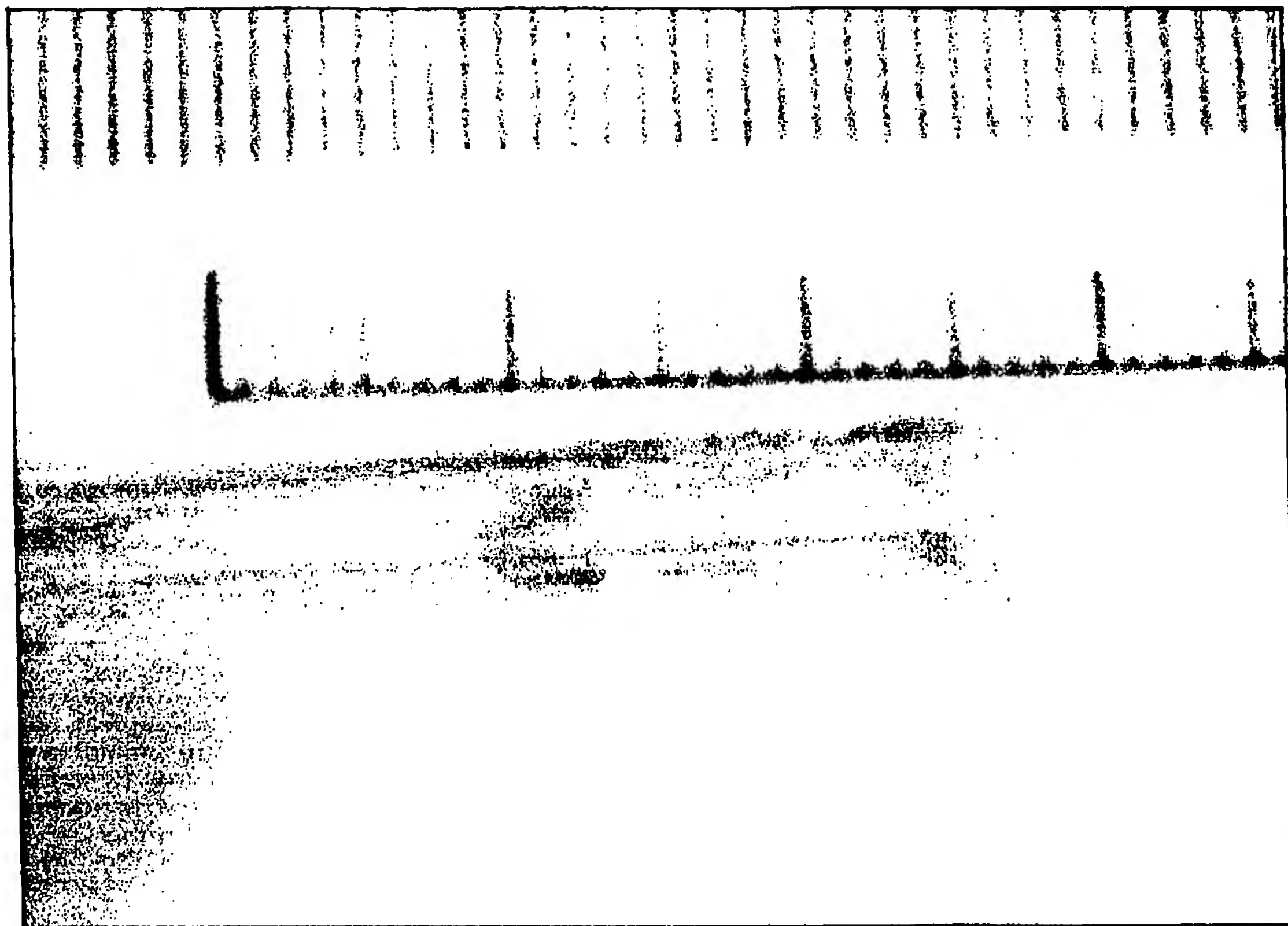
[図3]



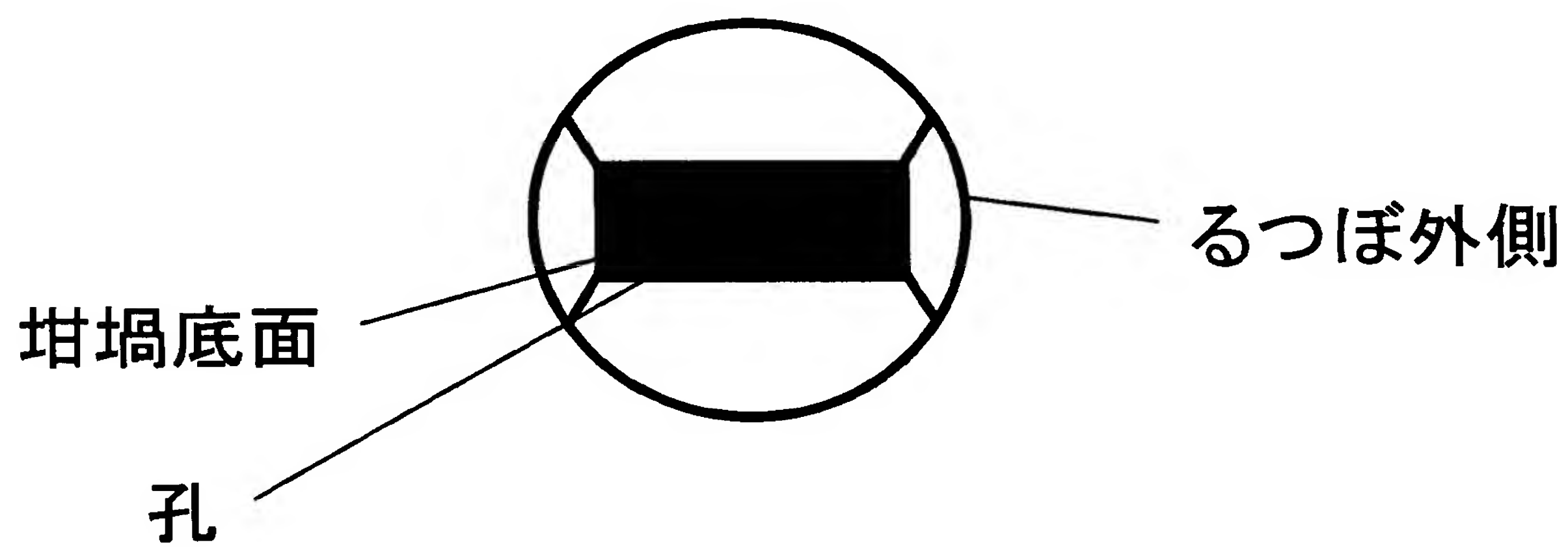
[図4]



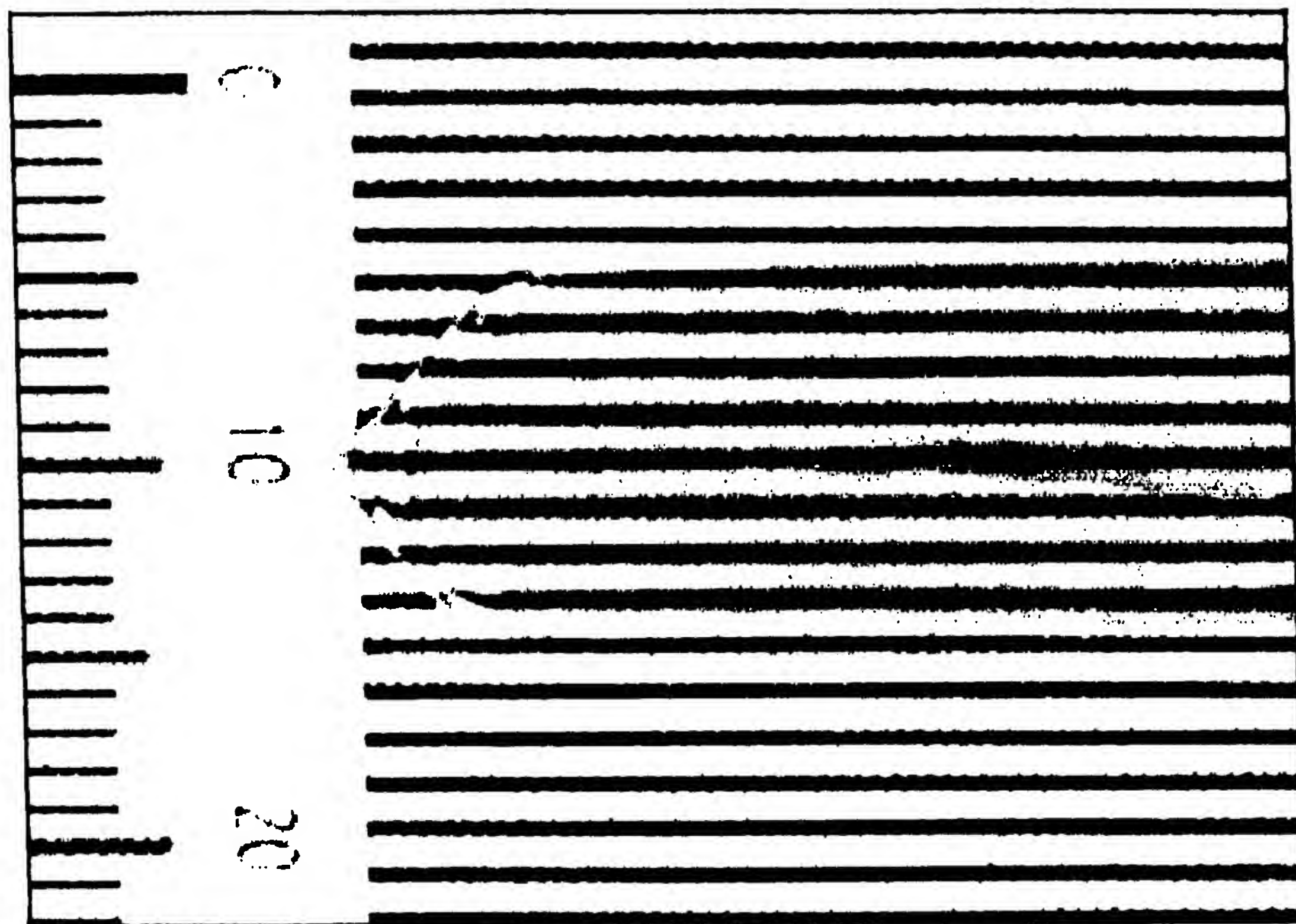
[図5]



[図6]



[図7]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010312

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C30B29/12, C30B15/08, C30B15/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C30B29/12, C30B15/08, C30B15/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE, WPI, JSTPlus (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 8-259375 A (NGK Insulators, Ltd.),<br>08 October, 1996 (08.10.96),<br>Claims 1 to 5<br>& EP 733728 A2 & US 5690734 A  | 1-5                   |
| A         | JP 10-265293 A (NGK Insulators, Ltd.),<br>06 October, 1998 (06.10.98),<br>Claims 1 to 3<br>(Family: none)  | 1-5                   |
| A         | T. FUKUDA et al., Crystal growth of oxide and<br>fluoride materials for optical, piezoelectric<br>and other applications, Journal of Materials<br>Science, Materials in Electronics, 1999,<br>Vol.10, pages 571 to 580 | 1-5                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 October, 2004 (04.10.04)

Date of mailing of the international search report

19 October, 2004 (19.10.04)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C30B29/12, C30B15/08, C30B15/10

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C30B29/12, C30B15/08, C30B15/10

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE, WPI, JSTPlus (JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A               | JP 8-259375 A (日本碍子株式会社) 1996.10.08<br>請求項1-5 & EP 733728 A2 & US 5690734 A  | 1-5              |
| A               | JP 10-265293 A (日本碍子株式会社) 1998.10.06<br>請求項1-3 (ファミリーなし)   | 1-5              |
| A               | T. FUKUDA et al., Crystal growth of oxide and fluoride materials for optical, piezoelectric and other applications, Journal of Materials Science, Materials in Electronics, 1999, Vol.10, pp.571-580 | 1-5              |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.10.2004

国際調査報告の発送日

19.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

横山 敏志

4G

2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**